

JP2003034713

Publication Title:

AQUEOUS EPOXY RESIN DISPERSION

Abstract:

Abstract of JP2003034713

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous epoxy resin dispersion excellent in one-pack storage stability, and a heat curable aqueous coating composition excellent in anticorrosive property, curability, impact resistance and adhesive property using the aqueous epoxy resin dispersion and a curing agent. **SOLUTION:** The aqueous epoxy resin dispersion which is a modified epoxy resin (E) dispersed in water and obtained by reacting a polyalkylene glycol modified epoxy resin (A), an epoxy group-containing resin (B) except for (A), a hydrazine derivative (C) having an active hydrogen and optionally an active hydrogen-containing compound (D) except for (C), wherein the polyalkylene glycol modified epoxy resin (A) is obtained by reacting a polyalkylene glycol (a) having a number average molecular weight of 400 to 20,000, a bisphenol type epoxy resin (b), an active hydrogen-containing compound (c) and a compound having two or more active isocyanate groups in one molecule, and the heat curable aqueous coating composition comprising the aqueous epoxy resin dispersion and a curing agent are provided. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-34713
(P2003-34713A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14	4 J 0 0 2
	59/40	59/40	4 J 0 3 6
C 0 8 K 3/20		C 0 8 K 3/20	4 J 0 3 8
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-222323(P2001-222323)

(22) 出願日 平成13年7月23日(2001.7.23)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 松木 弘泰

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 西田 礼二郎

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性エポキシ樹脂分散液

(57) 【要約】

【課題】 1 液貯蔵安定性に優れた水性エポキシ樹脂分散液、及び、該水性エポキシ樹脂分散液と硬化剤を用いた防食性、硬化性、耐衝撃性、付着性などに優れた熱硬化性水性被覆組成物を提供すること。

【解決手段】 数平均分子量400~20,000のポリアルキレングリコール(a)、ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)、活性水素含有化合物(c)及び1分子中に2個以上の活性なイソシアネート基を有する化合物(d)を反応して得られるポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させる事により得られる変性エポキシ樹脂(E)を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液、及び該水性エポキシ樹脂分散液と硬化剤よりなる熱硬化性水性被覆組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量400～20,000のポリアルキレングリコール(a)、ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)、活性水素含有化合物(c)及び1分子中に2個以上の活性なイソシアネート基を有する化合物(d)を反応して得られるポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、(A)以外の変性エポキシ樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させる事により得られる変性エポキシ樹脂(E)を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液。

【請求項2】 エポキシ基含有樹脂(B)が1,500以上10,000以下の数平均分子量を持ち、エポキシ当量が150以上5000以下であることを特徴とする請求項1に記載の水性エポキシ樹脂分散液。

【請求項3】 (C)以外の活性水素含有化合物(D)が、第2級アミン又は2塩基酸であり、得られた変性エポキシ樹脂(E)中のアミノ基又は酸基の一部又は全部を中和剤で中和し、水中に分散したものである請求項3に記載の水性エポキシ樹脂分散液。

【請求項4】 ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコールである請求項1～3のいずれか一項に記載の水性エポキシ樹脂分散液。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項に記載の水性エポキシ樹脂分散液と硬化剤とを含有してなる熱硬化性水性被覆組成物。

【請求項6】 硬化剤がブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物及び／又はアミノ樹脂である請求項5に記載の熱硬化性水性被覆組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、1液貯蔵安定性に優れた水性エポキシ樹脂分散液に関するものであり、該水性エポキシ樹脂分散液と硬化剤を用いた防食性、硬化性、耐衝撃性、付着性などに優れた熱硬化性水性被覆組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術およびその課題】近年アクリル系、アクリルースチレン系、酢酸ビニル系、エチレン-酢酸ビニル系などの乳化重合等によって得られる熱可塑性樹脂の重合体水分散液は、塗料、接着剤、セメント用混和剤など、工業用途に広く使用されるようになった。しかし、これら従来の重合体水分散液より形成された皮膜は金属、木材、セメント硬化物、プラスチック等に対する接着性が不十分であるとともに、耐水性や耐熱性も十分でないため、たとえば湿潤状態や高温においてしばしば剥離やふくれを生じていた。このような熱可塑性樹脂の重合体水分散液の欠陥を改良するために、重合体骨格中に官能基を導入して架橋構造を形成させることが試みられ

ているが未だ十分ではない。そこで熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂の水分散体を上記用途に用いることが進められている。

【0003】特開昭54-56700号公報には、ポリエポキシド化合物とポリアルキレンポリエーテルポリオールとの反応物とポリアミンとからの反応物を硬化剤として使用する方法の記載がある。この場合にポリアミンと反応させるところのポリエポキシドとポリアルキレンポリエーテルポリオールとの反応物が分子量の大きいものになってしまうために、エポキシ樹脂組成物としては硬化の遅いものになってしまう。

【0004】特開昭56-34767号公報には、ジエポキシドとポリアミンとの反応物を酸性物質で中和し水可溶性とし、このものを硬化剤として使用するという方法の記載がある。この場合には前述のように酸性物質が硬化物中に残存して硬化物は耐水性の劣るものになってしまう。

【0005】特開平4-335020号公報には、ポリアルキレンポリエーテルポリオールとジイソシアナートとの反応物にポリアミンを反応させたものを硬化剤として使用する方法の記載がある。この場合にもポリアルキレンポリエーテルポリオールとジイソシアナートとの反応物は分子量の大きいものになってしまうためにエポキシ樹脂組成物としての硬化性において劣るものになってしまう。

【0006】また、上記の公知の硬化剤をエポキシ樹脂水分散液と混合すると、混合液中で硬化剤中のアミンの活性水素とエポキシ樹脂分散液中のエポキシ基との反応が徐々に進行し、混合液の粘度上昇または塗膜の融着性不足がおり、可使時間が短くなるという問題点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来技術の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂と、該変性エポキシ樹脂以外の変性エポキシ基含有樹脂と、活性水素を有するヒドラジン誘導体とを反応させて得られる変性エポキシ樹脂(E)を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液を用いることによって上記従来技術の諸欠点が解消され、目的が達成されることを見出した。本発明は、かかる新たな知見に基づき完成されたものである。

【0008】すなわち本発明は、数平均分子量400～20,000のポリアルキレングリコール(a)、ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)、活性水素含有化合物(c)及び1分子中に2個以上の活性なイソシアネート基を有する化合物(d)を反応して得られるポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、(A)以外の変性エポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させる事により得られる

変性エポキシ樹脂(E)を水中に分散してなる水性エポキシ樹脂分散液を提供するものであり、該水性エポキシ樹脂分散液を用いた熱硬化性水性被覆組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細について説明する。

【0010】本発明の水性エポキシ樹脂分散液は、ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)と、

(A)以外のエポキシ基含有樹脂(B)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と、必要に応じて(C)以外の活性水素含有化合物(D)とを反応させる事により得られる変性エポキシ樹脂(E)を水中に分散してなるものである。

【0011】ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)

本発明の(A)成分であるポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂はポリアルキレングリコール(a)、ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)、活性水素含有化合物(c)及び1分子中に2個以上の活性なイソシアネート基を有する化合物(d)を反応させることにより得られるものである。

【0012】上記ポリアルキレングリコール(a)としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどがあり、中でもポリエチレングリコールが好適に用いられる。ポリアルキレングリコール(a)の数平均分子量は、得られる変性エポキシ樹脂(D)の水分散性、貯蔵性などの点から400~20,000、好ましくは500~10,000の範囲内が適している。

【0013】上記ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)は、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するビスフェノール系化合物であって、特に、ビスフェノール系化合物とエピハロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンとの縮合反応によって得られるビスフェノールのジグリシジルエーテルが可撓性及び防食性に優れた塗膜が得やすく好適である。

【0014】エポキシ樹脂(b)の調製に使用しうるビスフェノール系化合物の代表例には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2,2-プロパン等が挙げられる。かかるビスフェノール系化合物を用いて形成されるエポキシ樹脂

(b)のうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、可撓性、防食性などに優れた塗膜を得られるという点で特に好適である。

【0015】また、エポキシ樹脂(b)はポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂製造時の製造安定性などの点から、一般に、約310~約10,000、特に約320~約2,000の範囲内の数平均分子量を有していることが好ましく、また、エポキシ当量は約155~約5,000、特に約160~約1,000の範囲内にあるのが好ましい。

【0016】本発明で使用する活性水素含有化合物

(c)は上記ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)中のイソシアネート基のブロッキングのために使用されるものである。その代表的な物としては、例えば、メタノール、エタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の1価アルコール；酢酸、プロピオン酸等の1価カルボン酸；エチルメルカプタン等の1価チオールが挙げられ、それ以外のブロッキング剤としては、ジエチルアミン等の第2級アミン；ジエチレントリアミン、モノエタノールアミン等の1個の2級アミノ基又はヒドロキシル基と1個以上の第1級アミノ基を含有するアミン化合物の第1級アミノ基を、ケトン、アルデヒドもしくはカルボン酸と、例えば100~230℃の温度で加熱反応させることによりアルジミン、ケチミン、オキサゾリンもしくはイミダゾリンに変性した化合物；メチルエチルケトキシムのようなオキシム；フェノール、ノニルフェノール等のフェノール類等が挙げられる。これらの化合物は一般に30~2,000、特に30~200の範囲内の分子量を有することが望ましい。

【0017】上記1分子中に2個以上の活性なイソシアネート基を有する化合物(d)は、1分子中にイソシアネート基を2個以上、好ましくは2個または3個有する化合物であり、ポリウレタン樹脂の製造に一般に用いられるものが同様に使用できる。そのようなポリイソシアネート化合物(d)としては、脂肪族系、脂環式系、芳香族系などのポリイソシアネート化合物が包含され、代表的には以下のものを例示することができる。

【0018】ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、HMDIのビウレット化合物、HMDIのイソシアヌレート化合物などの脂肪族系ポリイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート(IPDI)、IPDIのビウレット化合物、IPDIのイソシアヌレート化合物、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環式系ポリイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネート化合物。

【0019】ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)製造時の各成分の配合割合は一般には下記の範囲内とするのが適当である。

【0020】(a)の水酸基と(d)のイソシアネート基との当量比：1/1、2~1/10、好ましくは1/1.5~1/5、更に好ましくは1/1.5~1/3、

(c)の水酸基と(d)のイソシアネート基との当量比: $1/2 \sim 1/100$ 、好ましくは $1/3 \sim 1/50$ 、更に好ましくは $1/3 \sim 1/20$ 、(a)、(b)及び(c)の水酸基の合計量と(d)のイソシアネート基との当量比: $1/1.5$ 以下、好ましくは $1/0.1 \sim 1/1.5$ 、更に好ましくは $1/0.1 \sim 1/1$ 。

【0021】エポキシ基含有樹脂(B)

本発明の(B)成分であるエポキシ基含有樹脂は、上記ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)以外の、分子中にエポキシ基を1個以上含有する樹脂であり、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ基含有モノマーとその他のモノマーとを共重合してなるアクリル系共重合体樹脂、エポキシ基を有するポリブタジエン樹脂、エポキシ基を有するポリウレタン樹脂及びこれらの樹脂の付加物もしくは縮合物を1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0022】上記エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック型フェノールなどのポリフェノール類とエピクロヒドリンなどのエピハロヒドリンとを反応させてグリシジル基を導入してなるか、このグリシジル基導入反応生成物にさらにポリフェノール類を反応させて分子量を増大させてなる芳香族エポキシ樹脂；さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられ、これらは1種で、または2種以上混合して使用する事ができる。これらのエポキシ樹脂は、特に低温での被服形成性を必要とする場合には数平均分子量が1,500以上であることが好適である。

【0023】また、変性エポキシ樹脂としては、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基または水酸基に各種変性剤を反応させた樹脂を挙げることが出来る。例えば、乾性油脂脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂；アクリル酸又はメタクリル酸などを含有する重合性不飽和モノマー成分で変性したエポキシアクリレート樹脂；イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【0024】前記アクリル系共重合体樹脂としては、エポキシ基を有する不飽和モノマーとアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを必須とする重合性不飽和モノマー成分を溶液重合法、エマルジョン重合法又は懸濁重合法等によって合成される樹脂を挙げることができ、上記重合性不飽和モノマー成分としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-、iso-もしくはtert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~24のアルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、アクリルア

ミド、アクリロニトリル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドの炭素数1~4アルキルエーテル化物、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げることができる。エポキシ基を有する不飽和モノマーとしてはグリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、3,4エポキシシクロヘキシル-1-メチル(メタ)アクリレート等エポキシ基と重合性不飽和基を持つものであれば、特に制限されるものではない。

【0025】また、アクリル系共重合体樹脂はポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。

【0026】エポキシ基含有樹脂(B)として特に好ましいのは、ビスフェノールAとエピパロヒドリンとの反応生成物であるビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、該樹脂の製造法は当業界において周知の事柄である。

【0027】ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)とエポキシ基含有樹脂(B)との配合比率は不揮発分重量比として $(A)/(B) = 90/5 \sim 60/40$ 、好ましくは $(A)/(B) = 80/20 \sim 65/35$ の範囲内が良好な水分散性、得られる皮膜の耐食性などの点から適している。

【0028】活性水素を有するヒドラジン誘導体(C) 本発明の(C)成分である活性水素を有するヒドラジン誘導体は、本発明の水性エポキシ樹脂分散液を用いて得られる皮膜の耐食性に優れた性能を発現するために必須のものであるが、その一部をヒドラジン誘導体以外の活性水素含有化合物(D)に置き換えることもできる。

【0029】活性水素を有するヒドラジン誘導体の具体例としては、例えば、

① カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、チオカルボヒドラジド、4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、アミノポリアクリルアミド等のヒドラジド化合物；

② ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラゾロン、3-アミノ-5-メチルピラゾール等のピラゾール化合物；

③ 1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,3-ジヒドロ-3-オキソ-1,2,4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(1水和物)、6-メチル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、6-フェニル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、5-ヒドロキシ-7-

メチル-1, 3, 8-トリアザインドリジン等のトリアゾール化合物;

④ 5-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール等のテトラゾール化合物;

⑤ 5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール等のチアジアゾール化合物;

⑥ マレイン酸ヒドラジド、6-メチル-3-ピリダゾン、4, 5-ジクロロ-3-ピリダゾン、4, 5-ジブロモ-3-ピリダゾン、6-メチル-4, 5-ジヒドロ-3-ピリダゾン等のピリダジン化合物

などを挙げることができる。

【0030】また、これらのなかでも、5員環または6員環の環状構造を有し、環状構造中に窒素原子を有するピラゾール化合物、トリアゾール化合物が耐食性などの観点から特に好適である。これらのヒドラジン誘導体は1種を単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0031】上記、ヒドラジン誘導体以外の活性水素含有化合物(D)としては、活性水素を有する第1級または第2級のアミン化合物; アンモニア; カルボン酸などの有機酸; 塩化水素等のハロゲン化水素類; アルコール類、チオール類; 活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンと酸との混合物である4級塩化剤などが挙げられ、これらの1種または2種以上を使用できる。

【0032】中でもアミン化合物を使用した場合酢酸、磷酸等による中和で、また、ジカルボン酸、無水カルボン酸などの有機酸を使用した場合3級アミン等による中和で水分散性を向上させる事が可能である。

【0033】活性化水素を有するアミン化合物の代表例としては次のものを挙げることができる。

(1) ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどの1個の2級アミノ基と1個以上の1級アミノ基を含有するアミン化合物の1級アミノ基を、ケトン、アルデヒドもしくはカルボン酸と例えば100~230℃程度の温度で加熱反応させてアルジミン、ケチミン、オキサゾリン、もしくはイミダゾリンに変性した化合物;

(2) ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-または-i-o-s-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン;

(3) モノエタノールアミンのようなモノアルカノールアミンとジアルキル(メタ)アクリルアミドとをミカエル付加反応により付加させて得られる第2級アミン含有化合物;

(4) モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミ

ン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシ-2-(アミノプロポキシ)エチルエーテル等のアルカノールアミンの1級アミノ基をケチミンに変性した化合物。

【0034】上記4級塩化剤は活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンと酸とを混合させたものであり、活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンがそれ自体ではエポキシ基と反応性を有しないため、これらをエポキシ基と反応可能とするために酸との混合物としたものである。4級塩化剤は、必要に応じて水の存在下でエポキシ基と反応し、エポキシ基含有樹脂と4級塩を形成する。4級塩化剤を得るために使用される酸は、酢酸、乳酸などの有機酸、塩酸などの無機酸のいずれでもよい。また、4級塩化剤を得るために使用される活性水素を有しないヒドラジン誘導体としては、例えば3, 6-ジクロロピリダジンなどを、また、第3級アミンとしては、例えば、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

【0035】変性エポキシ樹脂(E)

変性エポキシ樹脂(E)を得るためのポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)とエポキシ基含有樹脂(B)と活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)と活性水素含有化合物(D)との反応は通常10~300℃、好ましくは50~150℃の温度で約1~8時間程度が望ましい。

【0036】この反応は有機溶剤を加えて行ってもよく、使用する有機溶剤の種類は特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類; エタノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の水酸基を含有するアルコール類やエーテル類; 酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル類; トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を例示でき、これらの1種または2種以上を使用することができる。また、これらのなかでエポキシ樹脂との溶解性、塗膜形成性等の面からは、ケトン系またはエーテル系の溶剤が特に好ましい。ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)及びエポキシ基含有樹脂(B)と活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)との配合は、ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂(A)及びエポキシ基含有樹脂(B)中のエポキシ基に

対するヒドラジン誘導体(C)中の活性水素基の当量比が0.01~10、好ましくは0.1~8、さらに好ましくは0.2~4となるようにすることが耐食性、水分散性などの点から適当である。

【0037】また、ヒドラジン誘導体(C)の一部を活性水素含有化合物(D)に置き換えることもできるが、置き換える量としては90モル%以下、好ましくは70モル%以下、より好ましくは10~60モル%の範囲内とすることが耐食性、付着性の観点から適している。

【0038】本発明によりなる水性エポキシ樹脂分散液は、下塗り、充填剤、シーラ材、保護塗料、被膜材、シーリング材、モルタル、コーティング材の原料として用いることができる。次に水性エポキシ樹脂分散液を用いた熱硬化性水性被覆組成物について説明する。

【0039】熱硬化性水性被覆組成物
本発明の水性エポキシ樹脂分散液はそのまま塗布乾燥することにより、金属、木材などとの密着性のよい皮膜を形成できるが、より緻密なバリアー皮膜を形成するためには、本発明の水性エポキシ樹脂分散液に硬化剤(F)を配合し、有機皮膜を加熱硬化させることが望ましい。該硬化剤(F)としては、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂化合物などを挙げることができる。

【0040】上記ポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物であり、脂肪族イソシアネート化合物、脂環族イソシアネート化合物(複素環を含む)、芳香族イソシアネート化合物；これらのイソシアネート化合物を多価アルコールで部分反応させた化合物などを挙げることができ、これらのポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基の一部又は全部がブロック剤によりブロックされているもよい。

【0041】ポリイソシアネート化合物としては、例えば以下のものが例示できる。

① m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、o-またはp-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート

② 上記①の化合物単独またはそれらの混合物と多価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール類；グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトールなどの4価アルコール；ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコールなど)との反応生成物であって、1分子中に少なくとも2個のイソシアネートが残存する化合物。これらのポリイソシアネート化合物は、1種を単独で、または2種以上を混合して使用できる。

【0042】また、ブロック剤としては、例えば、①メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オ

クチルアルコールなどの脂肪族モノアルコール類；②エチレングリコールおよび/またはジエチレングリコールのモノエーテル類、例えば、メチル、エチル、プロピル(n-, iso)、ブチル(n-, iso, sec)などのモノエーテル；③フェノール、クレゾールなどの芳香族アルコール；④アセトオキシム、メチルエチルケトンオキシムなどのオキシムなどが使用でき、これらの1種または2種以上と前記ポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、少なくとも常温下で安定に保護されたポリイソシアネート化合物を得ることができる。

【0043】上記アミノ樹脂としては、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂があげられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等がある。また、このメチロール化アミノ樹脂を適当なアルコールによってエーテル化したものも使用でき、エーテル化に用いられるアルコールの例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノールなどが挙げられる。アミノ樹脂としては、なかでもメチロール基の少なくとも一部をアルキルエーテル化したメチロール化メラミン樹脂が好適である。

【0044】変性エポキシ樹脂(E)に対する硬化剤(F)の配合量は不揮発分重量比として、(E)/(F)=95/5~55/45、好ましくは(E)/(F)=90/10~65/35の割合で配合するのが皮膜の素材への密着性、上塗り適正などの観点から適している。

【0045】さらに、低温架橋性を増大させるため公知の硬化促進触媒を使用することが望ましい。硬化剤としてポリイソシアネート化合物を用いる場合の硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第1スズ、ナフテン酸亜鉛、硝酸ビスマスなどが使用できる。硬化剤としてアミノ樹脂を用いる場合の硬化促進触媒としては、例えば、りん酸、スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物が好適に用いられる。スルホン酸化合物の代表例としては、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸、ジニルナフタレンジスルホン酸などを挙げることができる。スルホン酸化合物のアミン中和物におけるアミンとしては、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであってもよい。

【0046】また、付着性など若干の物性向上を狙いとして、アクリル、アルキッド、ポリエステル等の樹脂を混合して用いることもできる。

【0047】本発明の熱硬化性水性被覆組成物には、上記した樹脂の他に、適宜必要に応じて、通常塗料分野で用いられている着色顔料、防食顔料、体質顔料、硬化触媒、界面活性剤、その他の添加剤を配合することもできる。

【0048】上記水性被覆組成物は適当な方法、例えばハケ塗り、ローラー、スプレー、ヘラ付け、プレス塗装、ドクターブレード塗り、電着塗装、浸漬塗装等の方法により基体に塗布することができる。

【本発明の効果】本発明の水性エポキシ樹脂分散液は1液貯蔵安定性に優れたものであり、該水性エポキシ樹脂分散液と硬化剤を用いた熱硬化性水性被覆組成物は防食性、硬化性、耐衝撃性、付着性などに優れたものである。

【0049】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

【0050】ポリアルキレングリコール変性エポキシ樹脂の製造

製造例1

温度計、攪拌機、冷却管を備えたガラス製4ツ口フラスコに、数平均分子量4,000のポリエチレングリコール1688gとメチルエチルケトン539gを加え、60℃で攪拌混合し均一透明になった後、トリレンジイソシアネート171gを加え、2時間反応させた後、エピコート834X90（エポキシ樹脂、シェルジャパン（株）社製、エポキシ当量250）1121g、ジエチレングリコールエチルエーテル66g、1%ジブチルチンジラウレート溶液1.1gを添加、さらに2時間反応させた。その後80℃まで昇温し、3時間反応させてイソシアネート価が0.6以下になったことを確認した。その後90℃まで昇温し、減圧蒸留により固形分濃度が81.7%になるまでメチルエチルケトンを除去した。除去後、プロピレングリコールモノメチルエーテル659g、脱イオン水270gを加えて希釈し、固形分濃度76%のポリエチレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1を得た。

【0051】製造例2

製造例1において、数平均分子量4,000のポリエチレングリコール1688gの代わりに数平均分子量10,000のポリエチレングリコール4,220gを用いた以外は製造例1と同様にして反応を行ない、固形分濃度76%のポリエチレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A2を得た。

【0052】水性エポキシ樹脂分散液の製造

実施例1

EP1004（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量1,000）2、029gとプロピレングリコールモノブチルエーテル697gを四ツ口フラスコに仕込み、1

10℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものに、ポリエチレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1 1,180g、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール（分子量84）311.7g加えて、100℃で5時間反応させた。反応後、プロピレングリコールモノブチルエーテル719.6gを加えて変性樹脂を得た。該変性樹脂に水を混合し固形分濃度40%の水性エポキシ樹脂分散液B1を得た。

【0053】得られた水性エポキシ樹脂分散液B2を40℃の恒温室に1ヶ月貯蔵したが外観、分散液の粘度の変化はほとんどなく良好であった。

【0054】実施例2

実施例1において3-アミノ-1,2,4-トリアゾールの内の130gをジエタノールアミン（分子量105）に置き換えた以外は実施例1と同様にして反応を行ない変性樹脂を得た。該変性樹脂に水を混合し固形分濃度40%の水性エポキシ樹脂分散液B2を得た。

【0055】得られた水性エポキシ樹脂分散液B2を40℃の恒温室に1ヶ月貯蔵したが外観、分散液の粘度の変化はほとんどなく良好であった。

【0056】実施例3

実施例1において3-アミノ-1,2,4-トリアゾールの内の197gをジエタノールアミン（分子量105）に置き換えた以外は実施例1と同様にして反応を行ない変性樹脂を得た。該変性樹脂に水を混合し固形分濃度40%の水性エポキシ樹脂分散液B3を得た。

【0057】得られた水性エポキシ樹脂分散液B2を40℃の恒温室に1ヶ月貯蔵したが外観、分散液の粘度の変化はほとんどなく良好であった。

【0058】実施例4

実施例1においてポリエチレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1/EP1004（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量1,000）の固形分比率で85/15に置き換えて用いた以外は実施例1と同様にして反応を行ない変性樹脂を得た。該変性樹脂に水を混合し固形分濃度40%の水性エポキシ樹脂分散液B4を得た。

【0059】得られた水性エポキシ樹脂分散液B2を40℃の恒温室に1ヶ月貯蔵したが外観、分散液の粘度の変化はほとんどなく良好であった。

【0060】実施例5

実施例1においてポリエチレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1/EP1004（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量1,000）の固形分比率で60/40に置き換えて用いた以外は実施例1と同様にして反応を行ない変性樹脂を得た。該変性樹脂に水を混合し固形分濃度40%の水性エポキシ樹脂分散液B5を得た。

【0061】得られた水性エポキシ樹脂分散液B2を40℃の恒温室に1ヶ月貯蔵したが外観、分散液の粘度の変化はほとんどなく良好であった。

【0062】実施例6

実施例1においてポリエチレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1の代わりにポリエチレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A2を用いた以外は実施例1と同様にして反応を行ない変性樹脂を得た。該変性樹脂に水を混合し固形分濃度40%の水性エポキシ樹脂分散液B6を得た。

【0063】得られた水性エポキシ樹脂分散液B2を40℃の恒温室に1ヶ月貯蔵したが外観、分散液の粘度の変化はほとんどなく良好であった。

【0064】比較例用水性エポキシ樹脂分散液製造例製造例3

実施例1において3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール311.7gをジエタノールアミン(分子量105)333gに置き換えた以外は実施例1と同様にして反応を行ない変性樹脂を得た。該変性樹脂に水を混合し固形分濃度40%の水性エポキシ樹脂分散液C1を得た。

【0065】得られた水性エポキシ樹脂分散液C1を40℃の恒温室に1ヶ月貯蔵したが外観、分散液の粘度の変化はほとんどなく良好であった。

【0066】製造例4

実施例1においてポリエチレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1/EP1004(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量1,000)の固形分比率で60/40に置き換えて用いた以外は実施例1と同様にして反応を行ない変性樹脂を得た。該変性樹脂に水を混合し固形分濃度40%の水性エポキシ樹脂分散液C2を得た。

【0067】得られた水性エポキシ樹脂分散液C2を40℃の恒温室に1ヶ月貯蔵したが外観、分散液の粘度の変化はほとんどなく良好であった。

【0068】製造例5

実施例1においてポリエチレングリコール変性エポキシ樹脂溶液A1/EP1004(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量1,000)の固形分比率で98/2に置き換えて用いた以外は実施例1と同様にして反応を行ない変性樹脂を得た。該変性樹脂に水を混合し固形分濃度40%の水性エポキシ樹脂分散液C3を得た。

【0069】得られた水性エポキシ樹脂分散液C3を40℃の恒温室に1ヶ月貯蔵したが外観、分散液の粘度の変化はほとんどなく良好であった。

【0070】熱硬化性水性被覆組成物の製造

実施例7～12及び比較例4～6

表1に示す配合組成にて上記実施例1～6及び比較例1～3により得られた水性エポキシ樹脂分散液と硬化剤を配合し、各熱硬化性水性被覆組成物を得た。

【0071】試験塗板の作成

板厚0.5mmの無処理冷延鋼板の表面をアルカリ脱脂処理及び水洗乾燥した後、実施例および比較例の各熱硬化性水性被覆組成物を乾燥膜厚が2μmとなるようにバーコーターにて塗布し、最高到達板温180℃で15秒間乾燥した。

【0072】塗膜性能試験

作成した各試験片について、以下の試験方法を用いて評価を行い、表1に示す結果を得た。

【0073】試験方法

塗膜外観：目視による処理膜の外観を判定し、以下の基準によって評点を付けた。

○：均一

△：部分的にムラあり

×：全面にムラあり。

【0074】密着性：JIS K5400の8.5.2に記載の基盤目テープ法(すきま間隔1mm)によって判定し、以下の基準によって評点を付けた。

5：剥離なし

4：5%未満の剥離面積

3：5%以上20%未満の剥離面積

2：20%以上50%未満の剥離面積

1：50%以上の剥離面積。

【0075】耐食性：JIS Z2371塩水噴霧試験方法に準じて試験を行った。試験時間は24、48及び72時間で行ない、下記基準により評価した。

5：塗面に赤錆、フクレ等の発生が認められない

4：赤錆またはフクレの発生率が10%未満

3：赤錆またはフクレの発生率が10%以上30%未満

2：赤錆またはフクレの発生率が30%以上50%未満

1：赤錆またはフクレの発生率が50%以上。

【0076】

【表1】

		実 施 例										比較例		
		7	8	9	10					11	12	4	5	6
熱 硬 化 性 組 成 物	水性エポキシ樹脂分散液 B1	90	90							70	80			
	水性エポキシ樹脂分散液 B2			90										
	水性エポキシ樹脂分散液 B3				90									
	水性エポキシ樹脂分散液 B4					80								
	水性エポキシ樹脂分散液 B5						90							
	水性エポキシ樹脂分散液 B6							90						
	水性エポキシ樹脂分散液 C1											90		
	水性エポキシ樹脂分散液 C2												90	
	水性エポキシ樹脂分散液 C3													90
	タケネートB-870N	10		10	10	10	10	10	30			10	10	10
試 験 結 果	サイマル370		10							20				
	シフチル錫シフレート	1		1	1	1	1	1	1			1	1	1
	トデシルベンゼンスルホン酸		0.5									1		
	密着性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	4
	耐食性(SST)	24時間	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		48時間	5	4	5	5	5	5	4	4	4	4	3	2
		72時間	4	4	4	4	4	4	4	3	3	2	1	2

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C 0 9 D 161/20

C 0 9 D 161/20

163/00

163/00

175/04

175/04

F ターム(参考) 4J002 CC13Y CC16Y CC18Y CC19Y
 CD20W CD20X DE026 ER007
 FD14Y FD147
 4J036 AD08 AD15 AD21 AF06 AK03
 AK08 CA02 CA06 CB04 CB05
 CB10 CB19 CB20 CB22 CB26
 CC01 CD12 CD23 DC27 FB09
 JA01 JA06 KA04
 4J038 DA112 DB061 DB062 DB202
 DB222 DB262 DB272 DB302
 DB331 DB381 DB481 DB482
 DG002 GA07 JB17 KA03
 MA08 MA10 MA14 NA03 NA11
 NA12 NA24